

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-6295

(43) 公開日 平成8年(1996)1月12日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/097
9/09
9/113

G 0 3 G 9/ 08 3 5 1
3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-162790

(22) 出願日 平成6年(1994)6月21日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 上田 仁士

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 渡辺 和人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 勝呂 嘉博

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電荷制御剤組成物それを用いた電子写真用トナーおよび現像剤

(57) 【要約】

【目的】 帯電立ち上がり性能に優れ、繰り返し使用、環境の変化によっても安定した帯電性能を有する、電子写真用トナー用電荷制御剤組成物及びそれを用いた電子写真用トナー、現像剤を提供する。

【構成】 第4級アンモニウム塩と、カオリンクレー、タルク、ベントナイトからなる群から選択された1種もしくは2種以上の体質顔料(平均粒径0.1~3.0 μ mが好ましい)から調整された電荷制御剤組成物。該組成物を用いた電子写真用トナー。該トナーとシリコン樹脂被覆キャリアとからなる電子写真用現像剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第4級アンモニウム塩とカオリクレ一、タルク、ベントナイトからなる群から選択された1種もしくは2種以上の体質顔料とから調整された電荷制御剤組成物。

【請求項2】 前記体質顔料の平均粒径が、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $3.0\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1記載の電荷制御剤組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載の電荷制御剤組成物、バインダー樹脂及び着色物質を主成分として含有する電子写真用トナー。

【請求項4】 請求項3記載のトナーと、シリコン樹脂からなる被覆層を有するキャリアとを組み合わせたことを特徴とする電子写真用現像剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真用現像剤に使用するトナーに有用な電荷制御剤組成物、該組成物を含有する電子写真用トナー、および該トナーを用いた電子写真現像剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子写真は、光導電性物質などにより構成された光導電体層に静電潜像を形成し、これを粉末現像剤で現像して顕像化し、さらに熱あるいは溶剤で定着する方法が一般的である。光導電体層は正または負に荷電することができるので、オリジナルの下で露光により正または負の静電潜像が得られる。そこで負の静電潜像に正に静電した現像粉で現像するとオリジナルと一致したポジポジ像が生ずる。

【0003】このような電子写真の現像剤としては、トナーと呼ばれる樹脂と着色剤とからなる微粒子粉末と、キャリアと呼ばれる微小な鉄粉あるいはフェライト粉等との混合物が使用される。

【0004】粉体トナーは、必須成分であるバインダー樹脂を加熱融解し、その中に着色剤としてのカーボン等と電荷制御剤を加え、混練により分散し、冷却後、これを機械的に粉碎し、その後分級して得る方法が一般的である。

【0005】該トナーはキャリアとの摩擦（二成分系現像剤）、スリーブとの摩擦（一成分系現像剤）により帯電を起こす機構で感光体上の潜像を現像する。トナーは現像により消費されるので、常に補給されるが、補給されたトナーは帯電を持っていないので、現像部内の攪拌およびスリーブ上の摩擦により、所定の帯電量に立ち上げる。トナーの帯電量は、約 $10\sim 30\mu\text{C/g}$ に設定されることが多い。

【0006】トナーの帯電性を制御することはトナーにとって最も重要な事項である。トナーの帯電特性は、その主成分である樹脂に支配されているが、通常、電荷制御剤の注加により所望の摩擦帯電特性を得ることが行わ

れている。近年の更なる高画質、高信頼性、高速化などへの要求から、従来以上に精密な帯電制御が必要となり、特に帯電の立ち上がりが速く、環境や経時変化に対して安定な電荷制御剤が強く求められてきている。

【0007】良好な現像を行なうには、所定の帯電量に、補給トナーをいかに早く立ち上げるかが、トナーに要求される特性の一つとなっている。もし、立ち上がりが悪いトナーの場合は、低帯電トナーが発生し、十分に感光体上に移行せず、濃度低下の原因となり、加えて、トナー飛散を起こし、複写物上の地汚れ、複写機内の汚染が起こったり、現像剤の劣化が速くなったりする。

【0008】低速複写機の場合は、有る程度、現像部内の攪拌でカバーできるが、高速機になればなるほど補給されたトナーが、現像部内から感光体上に移行されるのが速いので、素早い帯電の立ち上がりが求められる。又、一成分系トナーの場合はキャリアーとの摩擦ではなく、スリーブとの摩擦のみで帯電を発生させなければならないので、二成分系以上に立ち上がり性が重要となる。

【0009】従来、電荷制御剤として第4級アンモニウム塩を使用することが提案されている（特開昭62-53944号公報、特開昭62-71968号公報、特開昭62-3259号公報）。しかしながら、提案されている電荷制御剤は樹脂との相溶性もあり、トナーを製造する際に樹脂となかなか均一に混じり合わず、品質の不均一化が起こり、帯電立ち上がりの低下、経時変化が起こり易いという欠点があった。また、第4級アンモニウム塩と炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム、硫酸銅、硫酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸亜鉛、リン酸二マグネシウムから選ばれた無機顔料から調整された電荷制御剤組成物も提案されている（特開平6-59518号公報）。これらの電荷制御剤組成物は樹脂との分散性が向上し、これを使用したトナーは帯電立ち上がり性、帯電性の安定性が前記電荷制御剤より改善されることが述べられている。しかしながら、高温高湿環境下での吸水性が高く、環境に対する帯電の立ち上がり性、安全性が十分でないという問題を残している。

【0010】また、トナーの場合、電荷制御剤の樹脂への均一分散性のみならず、電荷制御剤の吸水性が非常に重要であり、この吸水性が高い場合、高温高湿環境下で放置すると帯電立ち上がり性および帯電の絶対値が低下する。前記第4級アンモニウム塩と炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム、硫酸銅、硫酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸亜鉛、リン酸二マグネシウムから選ばれた無機顔料から調整された電荷制御剤組成物を使用したトナーは、高温高湿環境下と低温低湿環境下での挙動変化が大きく、トナー用電荷制御剤として十分に満足できるものではない。

3

【0011】更にまた、例えば金属スリーブ表面や盛光体表面へのトナーの融着防止、耐久性向上、帯電安定を目的として、難水溶性無機塩をトナーに内添したものが知られている。例えば特開昭58-91462号公報には硫酸バリウムを内添したトナーが開示されており、特開平1-200367号公報には酸化スズを内添しているトナーが開示されている。

【0012】しかし、前者のトナーは、硫酸バリウムの凝集が発生し易く、トナーの諸性能の改善には、効果が低いし、後者のトナーは長時間使用すると、帯電の低下を生じ、トナーの飛散や画像欠陥が発生するという問題がある。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の前記問題を解決し、帯電立ち上がりがよく、連続使用による繰り返し現像を行っても、温度、湿度の変化に影響を受けず、長時間安定した画像を再現することのできる性能の良い、電子写真用現像剤に使用するトナーに有用な電荷制御剤組成物、該組成物を用いた電子写真用トナー、および該トナーを用いた電子写真用現像剤を提供することを目的とするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこれらの課題を解決するために種々検討した結果、電荷制御剤である第4級アンモニウム塩と特定の体質顔料とから調整され、改質された電荷制御剤組成物がバインダー樹脂への分散性がきわめて良好であるとともに、高温高湿環境下でも低い吸水性を示すという特徴を見出し、かつ、このように調整され、体質顔料で改質された第4級アンモニウムからなる電荷制御剤組成物を含有するトナーが、先に述べた課題、すなわち、環境に左右されず帯電の立ち上がり性を早め、帯電性能の安定性を向上させ、かぶり等のない安定した画像を提供でき、またさらにシリコン樹脂からなる被覆層を設けたキャリアとを組合せることにより、使用経時でも長時間にわたりさらに安定した画像を提供することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】本発明によれば、第4級アンモニウム塩とカオリンクレイ、タルク、ベントナイトからなる群から選択された1種もしくは2種以上の体質顔料とから調整された電荷制御剤組成物が提供され、特に、前記体質顔料の平均粒径が、0.1 μ m~3.0 μ mであることを特徴とする前記電荷制御剤組成物が提供される。さらにまた、本発明によれば、前記電荷制御剤組成物バインダー樹脂及び着色物質を主成分として含有する電子写真用トナーが提供される。さらに、本発明によれば、該トナーと、シリコン樹脂からなる被覆層を有するキャリアとを組み合わせたことを特徴とする電子写真用現像剤が提供される。

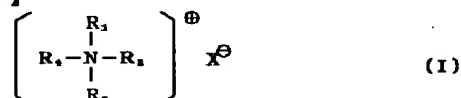
【0016】本発明の電荷制御剤組成物に使用できる電

4

荷制御剤としての第4級アンモニウム塩は、アニオン成分としてポリ酸アニオンまたは有機スルホン酸アニオンを有する第4級アンモニウム塩が好ましい。このような第4級アンモニウム塩の代表的な例としては、次の各一般式で示されるものや、第4級アンモニウム塩を有するオリゴマーまたはポリマーを挙げることができる。なお、各一般式中、アニオンX⁻はポリ酸アニオンまたは有機スルホン酸アニオンを表わす。

【0017】

【化1】



(式中、R₁、R₂、R₃およびR₄は、互いに同一または異なってもよく、それぞれ置換もしくは無置換の芳香族炭素環基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、水素原子、1~22個の炭素原子を有する炭化水素基、またはアミド、エーテル、チオエーテル結合を含んでもよい炭化水素基を表わし、X⁻はアニオンを表わす。)

【0018】

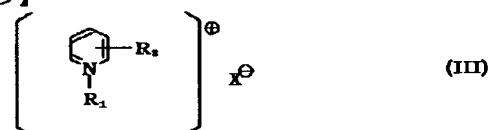
【化2】



(式中、R₁およびR₂は、各々独立に、水素原子またはC₁~C₂₂の炭化水素基であるか、あるいはR₁とR₂は、相互に連結されて芳香族環を形成していてもよい。R₃は水素原子またはC₁~C₂₂の炭化水素基を、R₄およびR₅は、各々独立に、アミド、エーテル、チオエーテル結合を含んでもよいC₁~C₈の炭化水素基を表わし、X⁻はアニオンを表わす。)

【0019】

【化3】



(式中、R₁およびR₂は、互に同一または異なってもよく、それぞれ置換もしくは無置換の芳香族炭素環基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、水素原子、1~22個の炭素原子を有する炭化水素基、またはアミド、エーテル、チオエーテル結合を含んでもよい炭化水素基を表わし、X⁻はアニオンを表わす。)

【0020】

【化4】

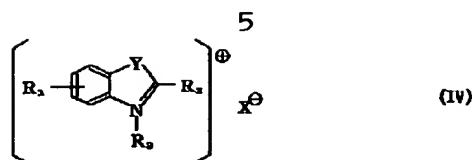
10

20

30

40

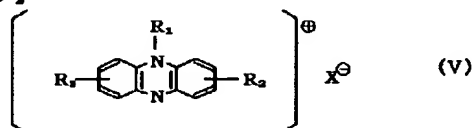
50



(式中、R₁、R₂およびR₃は、互に同一または異なってもよく、それぞれ置換もしくは無置換の芳香族炭素環基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、水素原子、1～22個の炭素原子を有する炭化水素基、またはアミド、エーテル、チオエーテル結合を含んでもよい炭化水素基を表わし、YはC_{R₄}R₅、O、Sを表わし、ここでR₄およびR₅はアルキル基を表わす。X⁻はアニオンを表わす。)

【0021】

【化5】



(式中、R₁、R₂およびR₃は、互に同一または異なってもよく、それぞれ置換もしくは無置換の芳香族炭素環基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、水素原子、1～22個の炭素原子を有する炭化水素基、またはアミド、エーテル、チオエーテル結合を含んでもよい炭化水素基を表わし、X⁻はアニオンを表わす。)

【0022】

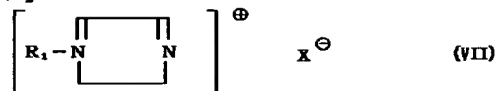
【化6】



(式中、R₁およびR₂は、互に同一または異なってもよく、それぞれ置換もしくは無置換の芳香族炭素環基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、水素原子、1～22個の炭素原子を有する炭化水素基、またはアミド、エーテル、チオエーテル結合を含んでもよい炭化水素基を表わし、X⁻はアニオンを表わす。)

【0023】

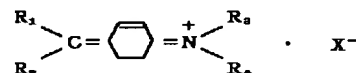
【化7】



(式中、R₁は、置換もしくは無置換の芳香族炭素環基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、水素原子、1～22個の炭素原子を有する炭化水素基、またはアミド、エーテル、チオエーテル結合を含んでもよい炭化水素基を表わし、X⁻はアニオンを表わす。)

【0024】

【化8】



(式中、R₁およびR₂は、互に同一または異なってもよく、アミノ基で置換された芳香族炭素環基またはアミノ基で置換された芳香族複素環基、R₃およびR₄は、互いに同一または異なってもよく、置換もしくは無置換の芳香族炭素環基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、水素原子、1～22個の炭素原子を有する炭化水素基、またはアミド、エーテル、チオエーテル結合を含んでもよい炭化水素基を表わし、X⁻はアニオンを表わす。)

【0025】本発明の第4級アンモニウム塩におけるアニオン成分は、ポリ酸アニオンまたは有機スルホン酸アニオンが好ましい。ポリ酸アニオンとしては、たとえば中心原子としてモリブデンやタングステンを有するようなイソポリ酸アニオンおよびヘテロポリ酸アニオンのいずれも使用することができる。

【0026】有機スルホン酸アニオンとしては、脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、芳香脂肪族スルホン酸アニオン等の有機スルホン酸アニオンのいずれも使用することができる。

【0027】以下の表1に本発明で使用しうる好ましい第4級アンモニウム塩の具体例を挙げるが、本発明は、これにより限定されるものではない。

【表1】

- 7
(1) $(C_{14}H_{29})_2N^+(CH_3)_3 \cdot 1/4[Mo_8O_{26}]^{4-}$
- (2) $(C_{16}H_{33})_2(CH_3)_2N^+ \cdot 1/6[P_2Mo_2O_{10}]^{6-}$
- (3) $(C_{19}H_{37})_2(CH_3)_2N^+CH_2-C_6H_5 \cdot 1/3[PW_{12}O_{40}]^{3-}$
- (4) $\left(C_2H_5-N^+(C_2H_5)_2-CH_2-C_6H_5 \right) \cdot \text{Naphthalene-1-sulfonate}$
- (5) $\text{Naphthalene-1-sulfonate} \cdot 1/6[Mo_7O_{24}]^{6-}$
- (6) $\text{Quinazolinone derivative} \cdot 1/3[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$
- (7) $\text{Benzene ring} \cdot 1/3[Mo_7O_{24}]^{6-}$
- (8) $(C_{14}H_{29})_2(CH_3)_2N^+ \cdot \text{Naphthalene-1-sulfonate}$
- (9) $\text{Quinazolinone derivative} \cdot \text{Naphthalene-1-sulfonate}$
- (10) $[C_6F_{17}-O-C_6H_4-C(=O)-N^-(CH_2)_8-N^+(CH_3)_3]_2 \cdot [PMo_{12}O_{40}]^{3-}$
- (11) $[C_6F_{13}-CH_2-C(=O)-N^-(CH_2)_8-N^+(CH_3)_3]_2 \cdot [PMo_{12}O_{40}]^{3-}$
- (12) $n'-C_9F_{17}-SO_2-O-(CH_2)_6-N^+(CH_3)_3 \cdot BF_4^-$
- (13) $n'-C_9F_{17}-SO_2-O-(CH_2)_6-N^+(CH_3)_3 \cdot BF_4^-$

【0028】本発明で用いられる体質顔料は、カオリンクレー、タルク、ベントナイトから選ばれたものであり、その平均粒径が0.1μm～3.0μmであることがトナーにした際の分散性から好ましい。該体質顔料は天然鉱物からなるものであり、カオリンクレーとしては製法によりソフトクレー、ハードクレー、焼成クレーに分けられ、タルクとしては鉱石を粉碎分級して粒度を揃えたもので、ベントナイトとしては、有機変成したものとしてないものと大別され、これらのいずれでもよい。

【0029】本発明の電荷制御剤組成物は、前記第4級アンモニウム塩と前記体質顔料とから調製されたものである。第4級アンモニウム塩と体質顔料とから電荷制御剤組成物を調製するための方法としては、両者の均質な組成物が得られる方法であればどのような方法でも採用することができる。第4級アンモニウム塩を製造する際に、製造工程のいずれかの段階で体質顔料を添加し、最

* 終生成物として反応生成物たる第4級アンモニウム塩と該体質顔料との均質な組成物を得ることが好ましい。

【0030】体質顔料は第4級アンモニウム塩を製造する反応系中に反応原料化合物と一緒に存在させることによって添加することが特に好ましい。また、第4級アンモニウム塩生成反応工程から精製工程に移される反応混合物中に添加してもよいし、精製工程から得られるウェットケーキ状のろ過生成物に混合することによって添加してもよい。反応によって生成した第4級アンモニウム塩を精製工程で別し、乾燥した後、直ちに体質顔料を添加し、粉碎、混合して均質な組成物を調製する方法であってもよい。乾燥した第4級アンモニウム塩と体質顔料を適当な溶媒、例えば水、水と有機溶媒の混合物、有機溶媒単独中、湿式で均質混合することによって同様な性能を有する電荷制御剤組成物を得ることが可能である。

【0031】以上の方法によって得られた電荷制御剤組成物は、乾燥後、そのままトナーの製造に使用可能であり、必要に応じて、さらに粉碎し、分級した後使用してもよい。本発明で得られる電荷制御剤組成物中の体質顔料の含有率は該電荷制御剤組成物が電荷制御剤としての特性を低下させない程度であればよい。

【0032】以上に説明した本発明の電荷制御剤組成物は、樹脂への分散性が良好で、該電荷制御剤組成物を用いたトナーは、帯電の立ち上がりが良好で低温低湿および高温高湿での環境下で、長時間使用しても従来問題のあったトナーの帯電不安定性やトナーの飛散も解決でき、その結果、鮮明な現像画像が得られる。以下、トナーについて詳述する。

【0033】本発明の電子写真用トナーは、前記本発明の電荷制御剤組成物を含むことを特徴とするものである。粉体トナーの一般的製造方法では、樹脂を加熱融解する温度は、樹脂の種類にもよるが、一般的に150℃以下である。その中で電荷制御剤を混練により分散させる。電荷制御剤の特性として、融点が混練温度以上でかつ樹脂に対する溶解度が極めて低いことが要求される。樹脂に分散した電荷制御剤は、粉碎、分級により得られた個々のトナー粒子中に小粒子の形で分散していることが知られている。従って、電荷制御剤を製造する際には、その特性を最大限に引き出すように設計することが重要となっている。

【0034】本発明の電子写真トナーは、従来の公知の方法で製造できる。具体的には、バインダー樹脂、着色剤及び電荷制御剤より成る混合物を熱ロールミルで熔融混練した後、冷却固化せしめ、これを粉碎分級して得られる。バインダー樹脂、着色剤、荷電制御剤の他に、必要に応じて任意の添加物などを配合してもよい。

【0035】本発明で使用するバインダー樹脂としては、公知のものがすべて使用できる。例えば、ポリスチレン、ポリp-スチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体、スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポ

リウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂肪族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが単独あるいは混合して使用できる。特にバインダー樹脂としてポリエステル樹脂を用いることにより耐塩ビマト融着性やカラートナーの色材の本来の色を損なうことのない、電子写真用現像剤を得ることができる。

10 【0036】トナーに使用される電荷制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1~20重量部の範囲で用いられる。0.1重量部未満では、トナーの帯電量が不足し実用的でない。また20重量部を越える場合にはトナーの帯電量が多くなりすぎ、キャリアとの静電的吸引力の増大のため、現像剤の流動性低下や、画像濃度を招く。

20 【0037】本発明に使用される着色剤は、黒色の着色剤としては、例えば、カーボンブラック、アニリンブラック、ファーンズブラック、ランプブラック等が使用できる。シアン着色剤としては、例えば、フタロシアニンブルー、メチレンブルー、ビクトリアブルー、メチルバイオレット、アニリンブルー、ウルトラマリンブルー等が使用できる。マゼンタの着色剤としては、例えば、ローダミン6Gレーキ、ジメチルキナクリドン、ウォッチングレッド、ローズベンガル、ローダミンB、アリザリンレーキ等が使用できる。イエローの着色剤として

30 は、例えば、クロムイエロー、ベンジジンイエロー、ハンザイエロー、ナフトールイエロー、モリブデンオレンジ、キノリンイエロー、タートラジン等が使用できる。【0038】更にトナーに磁性材料を含有させ、磁性トナーとしても使用し得る。磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄、鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれら金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金およびそれら混合物などが挙げられる。

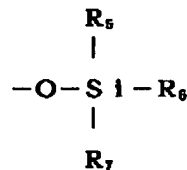
【0039】これらの強磁性体は平均粒径が0.1~2 μ m程度のものが望ましく、トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重量部に対し約20~200重量部、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対し約40~150重量部である。

【0040】また本発明のトナーは必要に応じて配合する添加剤としては、例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛のごとき滑剤あるいは酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、炭化

$$\begin{array}{c}
 \text{1 2} \\
 \text{R}_1 \left[\begin{array}{c} \text{R}_a \\ | \\ \text{O}-\text{Si}-\text{i} \\ | \\ \text{R}_b \end{array} \right]_k \text{O}-\text{Si} \begin{array}{c} \text{R}_a \\ | \\ \text{O}-\text{Si}-\text{i} \\ | \\ \text{R}_b \end{array} \left[\begin{array}{c} \text{R}_a \\ | \\ \text{O}-\text{Si}-\text{i} \\ | \\ \text{R}_b \end{array} \right]_l \text{R}_s \\
 | \\
 \text{O} \\
 \text{R}_1 \left[\begin{array}{c} \text{R}_a \\ | \\ \text{O}-\text{Si}-\text{i} \\ | \\ \text{R}_b \end{array} \right]_m \text{O}-\text{Si} \begin{array}{c} \text{R}_a \\ | \\ \text{O}-\text{Si}-\text{i} \\ | \\ \text{R}_b \end{array} \text{O}-\text{Si} \begin{array}{c} \text{R}_a \\ | \\ \text{O}-\text{Si}-\text{i} \\ | \\ \text{R}_b \end{array} \left[\begin{array}{c} \text{R}_a \\ | \\ \text{O}-\text{Si}-\text{i} \\ | \\ \text{R}_b \end{array} \right]_n \text{R}_s \\
 | \\
 \text{O} \\
 \text{R}_1 \left[\begin{array}{c} \text{R}_a \\ | \\ \text{O}-\text{Si}-\text{i} \\ | \\ \text{R}_b \end{array} \right]_o \text{O}-\text{Si} \begin{array}{c} \text{R}_a \\ | \\ \text{O}-\text{Si}-\text{i} \\ | \\ \text{R}_b \end{array} \left[\begin{array}{c} \text{R}_a \\ | \\ \text{O}-\text{Si}-\text{i} \\ | \\ \text{R}_b \end{array} \right]_p \text{R}_s
 \end{array}$$

〔式中R₁は、水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基またはフェニル基、R₂およびR₃は水素原子、炭素原子数1～4のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、炭素原子数2～4のアルケニル基、炭素原子数2～4のアルケニルオキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エチレンオキシド基、グリシジル基または下記式で示される基である。〕

【化9】



20

30

40

【0045】また本発明で用いられるキャリアは、その体積固有抵抗を制御するために被覆層中に導電性付与材料を分散しても良い。分散される導電性材付与は従来より公知のものでよく、例えば鉄、金、銅等の金属；フェライト、マグネタイト等の酸化鉄；カーボンブラック等の顔料が挙げられる。この中でも特にカーボンブラックの一つであるファーンズブラックとアセチレンブラックの混合物を用いることにより、少量の導電性微粉末の添加で効果的に導電性の調整が可能で、しかも被覆層の耐摩耗性に優れたキャリアを得ることが可能となる。これらの導電性微粉末は、粒径0.01~10 μ m程度のものが好ましく、被覆樹脂100重量部に対して2~30重量部添加されることが好ましく、さらには5~20重量部が好ましい。

【0046】また、キャリア被覆層中には核体粒子との
50 接着性を向上させたり導電性付与剤の分散性を向上させ

13

る目的で下記一般式で表されるシランカップリング剤、チタンカップリング剤等を添加しても良い。

【化10】YRSiX₃

(式中、Xは、けい素原子に結合している加水分解可能な基であり、クロル基、アルコキシ基、アセトキシ基、アルキルアミノ基、アロペノキシ基などである。Yは、有機マトリックスと反応する有機官能基であり、ビニル基、メタクリル基、エポキシ基、グリシドキシ基、アミノ基、メルカプト基などである。Rは、炭素数1~20のアルキル基またはアルキレン基である。)

【0047】被覆層の形成法としては、従来と同様、キャリア核体粒子の表面に被覆層形成液を噴霧法、浸漬法等の手段で塗布すればよい。被覆層の厚さは0.1~20μmが好ましい。本発明のキャリア並びにトナーの使用量としては、トナー粒子がキャリア粒子の表面に付着して、その表面積の30~90%を占める程度に両粒子を混合するのが好ましい。

【0048】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、部は重量部である。

【0049】〔電荷制御剤組成物1〕N,N-ジメチル-N,N-ジテトラデシルアンモニウムクロライド13部をメタノール100部に溶解した。その中にカオリンクレー(平均粒径4.5μm)を20部加えた後、モリブデン酸アンモニウム四水塩10部と水60部からなる水溶液を加注した。50℃で攪拌した後、析出した白色沈殿をろ別し、十分に水洗した。乾燥して、第4級アンモニウム塩とカオリンクレーの組成比(重量比)が50:50の組成物1を得た。

【0050】〔電荷制御剤組成物2〕カオリンクレーの*〔トナーの製造例〕

| | |
|-------------------|------|
| ポリエステル樹脂 | 100部 |
| (荒川化学社製ルナベール1447) | |
| ポリプロピレン | 5部 |
| カーボンブラック | 8部 |
| 電荷制御剤組成物(組成物1~5) | 2部 |

上記組成の混合物をヘンシルミキサー中で十分混合攪拌した後、ロールミルで130~140℃の温度で約30分間加熱混練し、常温まで冷却後、粉碎分級し平均粒径8.0μmの母体粒子を得た。この母体粒子99.5部※

被覆層形成液の組成

| | |
|---------------------------|------|
| アクリル樹脂(BR-83 三菱レーヨン社製) | 100部 |
| トルエン | 100部 |
| カーボンブラック(BP-2000 キャボット社製) | 3部 |

上記組成の混合物をホモミキサーで30分間分散して被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を用いて平均粒径100μmの球状フェライト1000重量部の表面★

被覆層形成液の組成

| | |
|---------|------|
| シリコーン樹脂 | 100部 |
|---------|------|

14

*平均粒径1.2μmのものを使用した以外は電荷制御剤組成物1と同様の方法で組成物2を得た。

【0051】〔電荷制御剤組成物3〕N,N-ジメチル-N,N-ジテトラデシルアンモニウムクロライド13部をメタノール100部に溶解した。表1に示す第4級アンモニウム塩(1)10部と水60部からなる水溶液を加注した。50℃で攪拌した後、ろ別し、ウェットケーキを水100部中室温にて攪拌した後、タルク(平均粒径2.0μm)20部を添加し、一夜、攪拌した後、ろ別し、十分に水洗し、乾燥して第4級アンモニウム塩とタルクの組成比(重量比)が50:50の組成物3を得た。

【0052】〔電荷制御剤組成物4〕N,N-ジメチル-N,N-ジテトラデシルアンモニウムクロライド13部をメタノール100部に溶解した。表1に示す第4級アンモニウム塩(1)10部と水60部からなる水溶液を加注した。50℃で攪拌した後、ろ別し、乾燥した。乾燥後直ちに有機ベントナイト(平均粒径0.5μm)20部を加えて混合し粉碎機で粉碎し、第4級アンモニウム塩と有機ベントナイトの組成比(重量比)が50:50の組成物4を得た。

【0053】〔電荷制御剤組成物5〕N,N-ジメチル-N,N-ジテトラデシルアンモニウムクロライド13部をメタノール100部に溶解した。その中に水酸化アルミニウム(平均粒径2.0μm)を20部加えた後、表1に示す第4級アンモニウム塩(1)10部と水60部からなる水溶液を加注した。50℃で攪拌した後、析出した白色沈殿をろ別し、十分に水洗した。乾燥して、第4級アンモニウム塩と水酸化アルミニウムの組成比(重量比)が50:50の組成物5を得た。

【0054】

※にシリカ微粉体(R-972:日本アエロジル社製)0.5部をミキサーにて混合し、各トナーを得た。

【0055】〔キャリア製造例1〕

★に流動床型塗布装置により被覆層を形成したキャリア1を得た。

【0056】〔キャリア製造例2〕

15

16

(SR-2411 東レダウコーニングシリコン社製)

トルエン

100部

カーボンブラック (BP-2000 キャボット社製)

3部

上記組成の混合物をホモミキサーで30分間分散して被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を用いて平均粒径100 μ mの球状フェライト1000重量部の表面に流動床型塗布装置により被覆層を形成したキャリア2を得た。

【0057】〔現像剤の製造例〕キャリア製造例の各キャリア97部とトナー製造例の各トナー3部をボールミルで10分間混合し各現像剤を得た。

【0058】このようにして製造した各現像剤について、以下に示す帯電性能を測定し、結果を表2に示す。

電荷立ち上がり・トナー濃度2.5wt%でキャリアと*

*ターブラミキサーT2Cで混合した時、混合時間20分に対する混合時間15秒の帯電量の比率

飽和帯電量・・・帯電立ち上がりの混合20分の帯電量(μ C/g)

帯電量保持率・・・混合20分した後、トナーをブローオフし、再びトナー濃度2.5wt%でキャリアと混合する過程を50回繰り返した50回目の帯電量の飽和帯電量に対する比率(%)

【0059】

【表2】

| | 環 境 | 評価項目 | 電荷制御剤組成物 | | | | |
|-----------------------|--------------|----------------|----------|------|------|------|------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| キ ャ リ ア 1 | 10℃ 20%Rh | 帯電立ち上がり (%) | 65 | 85 | 82 | 80 | 40 |
| | | 飽和帯電量 | 22.8 | 24.5 | 23.8 | 24.2 | 28.5 |
| | | 帯電量保持率 | 58 | 60 | 67 | 63 | 52 |
| | 30℃ 80%Rh | 帯電立ち上がり (%) | 63 | 82 | 83 | 76 | 32 |
| | | 飽和帯電量 | 21.5 | 24.3 | 24.5 | 23.7 | 20.6 |
| | | 帯電量保持率 | 47 | 55 | 53 | 58 | 36 |
| キ ャ リ ア 2 | 10℃ 20%Rh | 帯電立ち上がり (%) | 72 | 87 | 85 | 83 | 44 |
| | | 飽和帯電量 | 23.4 | 25.2 | 26.1 | 24.8 | 30.5 |
| | | 帯電量保持率 | 75 | 83 | 78 | 81 | 55 |
| | 30℃ 80%Rh | 帯電立ち上がり (%) | 71 | 85 | 86 | 80 | 35 |
| | | 飽和帯電量 | 22.3 | 24.8 | 25.3 | 24.1 | 22.7 |
| | | 帯電量保持率 | 68 | 77 | 80 | 75 | 42 |

【0060】表2に示すように、第4級アンモニウム塩と体質顔料から調整された本発明の電荷制御剤組成物1～4を使用した現像剤の方が電荷制御剤組成物5を使用した現像剤よりも高温高湿環境下と低温低湿環境下での飽和帯電量、および帯電立ち上がり性能に差がなく安定した挙動を示した。またさらに、電荷制御剤組成物1を使用した現像剤と電荷制御剤組成物2～4を使用した現像剤を比較すると電荷制御剤組成物2～4の方が高温高湿環境下と低温低湿環境下での飽和帯電量、および帯電立ち上がり性能に優れ、しかもそれら性能において環境の変化による差がなく安定した挙動を示し

40※た。また、電荷制御剤組成物1～4とキャリア2を組み合わせた現像剤の方がキャリア1と組み合わせたものより高温高湿環境下と低温低湿環境下での飽和帯電量、および帯電立ち上がり性能に差がなく安定した挙動を示すとともに、電荷制御剤組成物のスペントが少なく長期間安定した帯電保持ができた。しかしながら、電荷制御剤組成物5の場合ではキャリア1と組み合わせてもキャリア2と組み合わせても性能の差はほとんどなかった。

【0061】

【発明の効果】本発明の電荷制御剤組成物を用いた電子写真用トナー、現像剤は帯電立ち上がり性能に優れ、連

17

続繰り返し使用によっても、温度、湿度等環境の変化によっても、飽和帯電量、帯電立ち上がり性能に差がなく、安定した帯電性能を有する。また、本発明の電子写真用トナーと、シリコン樹脂被用層を有するキャリア

18

とを組み合わせた電子写真用現像剤は、優れた帯電性能を有するとともに、電荷制御剤組成物のスベントが少なく長時間安定した帯電保持が可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

G03G 9/10

352

(72)発明者 富田 邦彦

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 倉本 信一

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内